

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11329424  
PUBLICATION DATE : 30-11-99

APPLICATION DATE : 26-04-99  
APPLICATION NUMBER : 11118516

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NOMA TOSHIYUKI;

INT.CL. : H01M 4/50 H01M 4/02 H01M 4/58 H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a charge-and-discharge cycle characteristic by providing a negative electrode containing an active material consisting of lithium or a lithium alloy and a positive electrode having an active material consisting of a manganese oxide having an intermediate crystal structure between spinel type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\lambda$ -type manganese dioxide obtained by partially removing lithium contained in spinel type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by thermal treatment.

SOLUTION: Spinel type manganese dioxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) is obtained by mixing  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  or optional manganese dioxide to lithium carbonate in a mole ratio of Mn: Li=2:1 followed by heating at 800-900°C. This spinel type manganese dioxide is dipped in sulfuric acid to prepare manganese oxide having an intermediate crystal structure between spinel type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\lambda$ -type manganese dioxide. By this acid treatment,  $1/2$  of the lithium contained in the spinel type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is removed. Prescribed quantities of a conductive agent and a binder are mixed to this manganese oxide to form a positive electrode mix.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329424

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

H 01 M 4/50  
4/02  
4/58  
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/50  
4/02  
4/58  
10/40

C

Z

審査請求 未請求 発明の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平11-118516  
(62)分割の表示 特願昭62-19330の分割  
(22)出願日 昭和62年(1987)1月29日

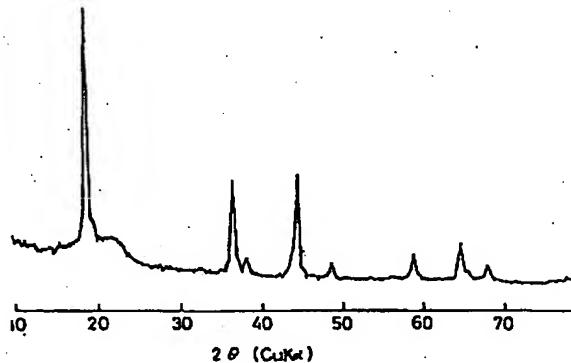
(71)出願人 000001889  
三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
(72)発明者 古川 修弘  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 能間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(74)代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 マンガン酸化物を正極活物質とした非水系二  
次電池の充放電サイクル特性を改善する。

【解決手段】 正極活物質として、3次元チャンネル構  
造を有し、且つ結晶構造の崩壊が生じがたい、スピネル  
型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが酸処理により一部  
取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マン  
ガントの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を用  
いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、或いはリチウム合金を活物質とする負極と、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を活物質とする正極とを備えた非水系二次電池。

【請求項2】 前記スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが、1/2取り除かれたものである非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム、或いはリチウム合金を負極活物質とする非水系二次電池に係り、特に正極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種二次電池の正極活物質としては三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン、或いはニオブの硫化物などが提案されているが、未だ実用化に至っていない。一方、非水系一次電池の正極活物質としては、二酸化マンガン、フッ化炭素が代表的なものとして知られており、且これらは既に実用化されている。ここで、特に二酸化マンガンは保存性に優れ、資源的に豊富であり且安価であるという利点を有するものである。

【0003】 そして非水系一次電池の正極活物質として用いる二酸化マンガンの結晶構造としては、特公昭49-25571号公報に開示されているように250°C～350°Cの温度で熱処理したγ-β型、或いは米国特許第4,133,856号に開示されているように350°C～430°Cの温度で熱処理したβ型が知られている。

【0004】 上記した背景に鑑みて、非水系二次電池の正極活物質として二酸化マンガンを用いることが有益であると考えられるが、ここで二次電池特有の問題があることがわかった。即ち、二酸化マンガンの結晶構造に関して、γ-β型、或いはβ型の二酸化マンガンは放電後の結晶構造の崩れが大きく、可逆性に難がある。

【0005】 これに対して、層状構造を持つδ型二酸化マンガンや、γ-β型、或いはβ型の二酸化マンガンよりも大きいチャンネルが存在する構造を持つα型二酸化マンガンを用いる事により可逆性の向上が図られると考えられる。

【0006】 然し乍ら、δ型、或いはα型の二酸化マンガンは、その構造中にカリウムイオンまたはアンモニウムイオンを有しており、充放電中にこれらのイオンが電解液中に溶出するため、充放電特性が著しく劣化する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、マンガン酸化物を正極活物質とする非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウム、或いはリチウム合金を活物質とする負極と、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を活物質とする正極とを備えた非水系二次電池である。

【0009】 ここで、スピネル型のマンガン酸化物はLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の化学式で表わされ、主な製法としては炭酸リチウムに、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、或いは任意の二酸化マンガンを、Mn : Li = 2 : 1 のモル比で混合し、800～900°Cで加熱することによって得られる。入型二酸化マンガンはスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に酸処理を施す事によってリチウムを脱ドープして作られる事が報告されている（特公昭58-34414号）。

【0010】 一方、入型二酸化マンガンは、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とほぼ同様のX線回折図を示し、その違いは格子間隔が収縮した事によるわずかなピークシフトがみられる点だけにある。この事から入型二酸化マンガンにおいても元のスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>におけるMnとOの配位の状態は維持されたままであると考えることができる。

【0011】 ここで、酸処理の条件を変えることによって、種々の濃度のリチウムを含有するスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンの中間的な結晶構造のマンガン酸化物を作製することが可能である事が判った。

【0012】 ところで上記のスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、入型二酸化マンガン或いはこれらの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を非水系一次電池に用いた場合には、従来のγ-β型二酸化マンガンに比べて、大幅な改良はみられない。逆に含有リチウム量が増加するにつれて容量が減少し、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では容量が1/2に減少する。

【0013】 然し乍ら、非水系二次電池の正極活物質に用いた場合には、γ-β型、或いはβ型二酸化マンガンにみられた充放電サイクル進行に伴う結晶構造の崩壊が、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、或いはスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な構造を有するマンガン酸化物では、観察されない。この結果、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、或いはスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を正極活物質に用いた二次電池の充放電特性が大きく改良される。この原因については、γ-β型、或いはβ型二酸化マンガンが一次元のチャンネル構造を持つのに対し、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は3次元のチャンネル構造を持つことにより、充放電によるリチウムイオンのドープ、脱ドープがスムーズに行われると推察される。

【0014】 そして、この二者の中でも、特に、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが、酸処理によりほぼ1/2が取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二

酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は、特に電池のサイクル特性を向上させることができた。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について、詳述する。

(実施例) スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は、次のとおり準備する。まず、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 gと、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 23.4 g (Mn : Li = 2 : 1 のモル比) を混合し、650°Cで6時間、850°Cで14時間空気中において熱処理してスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を得る。このスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を、0.5Nの硫酸中に100時間浸漬して、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を作製した。この酸処理によってスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれたリチウムのほぼ1/2が取り除かれたことを、原子吸光分析により確認した。

【0016】図1は、この中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【0017】次いで、この中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物90重量%に、導電剤としてアセチレンブラック6重量%及び接着剤としてのフッ素樹脂粉末4重量%を混合して、正極合剤を得た。この合剤を成型圧5トン/cm<sup>2</sup>で直径20.0mmに加圧成型した後、更に200~300°Cの温度で真空処理して正極とする。この正極の理論容量は、50mAhである。

【0018】負極は、所定厚みのリチウム板を直径20.0mmに打ち抜いたものであり、この負極の理論容量は200mAhである。

【0019】セバレータは、ポリプロピレン製微多孔薄膜を用い、電解液にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1M溶解したもの用いている。

【0020】これらを用いて、直径24.0mm、高さ3.0mmの電池を作製した。この電池を本発明電池Aとする。

【0021】図2は、本発明電池Aの半断面図である。図2中、正極1は、正極集電体2を介して正極缶3に電気接続され、また負極4は負極集電体5を介して負極缶6に電気接続されている。そして正負極1、4は、セバレータ7により隔離され、また正負極缶3、6は、絶縁パッキング8により電気的接触が阻止されている。

(比較例1) スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100gと、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 23.4g (Mn : Li = 2 : 1 のモル比) を混合し、650°Cで6時間、850°Cで14時間空気中において熱処理して得たものである。この試料のX線回折パターンを、図3にする。図3の回折パターンはASTMカードNo.35-782のデータを一致している。尚、上記熱処理雰囲気については、酸化性雰囲気が望ましい。

【0022】そしてこのスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極活物質として用いることを除いて他は実施例と同様の電池を作製した。この電池を比較電池B1とする。

(比較例2) I.C.No.21の化学二酸化マンガンを200~400°Cの温度で熱処理して得たγ-β型二酸化マンガンを正極活物質とし、他は実施例と同様の電池を作製した。この電池を比較電池B2とする。

【0023】図4は、これらの電池のサイクル特性を示す図である。サイクル条件は、電流3mAで4時間放電し、電流3mAで充電し、充電終始電圧を4.0Vとした。

【0024】図4より、本発明電池Aは、比較電池B1及び比較電池B2に比して、サイクル特性が飛躍的に改善されていることがわかる。

#### 【0025】

【発明の効果】上述した如く、非水系二次電池の正極活物質として、3次元チャンネル構造を有し、且つ結晶構造の崩壊が生じがたい、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を用いることにより、この種電池のサイクル特性を飛躍的に向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0026】尚、本発明は実施例で示した非水電解液電池を用いた二次電池に限定されず、固体電解質を用いた非水系二次電池にも適用しうることは明白である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の正極活物質に用いた、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明電池の半断面図である。

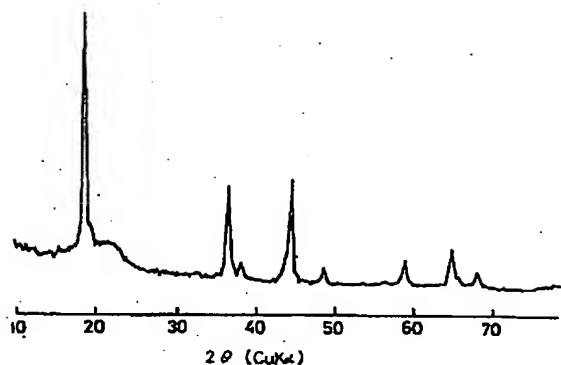
【図3】比較電池B1の正極活物質に用いた、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のX線回折パターンを示す図である。

【図4】本発明電池と比較電池とのサイクル特性比較図である。

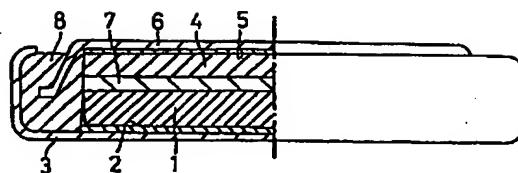
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 3 正極缶
- 4 負極
- 6 負極缶
- 7 セバレータ
- 8 絶縁パッキング
- A 本発明電池
- B1、B2 比較電池

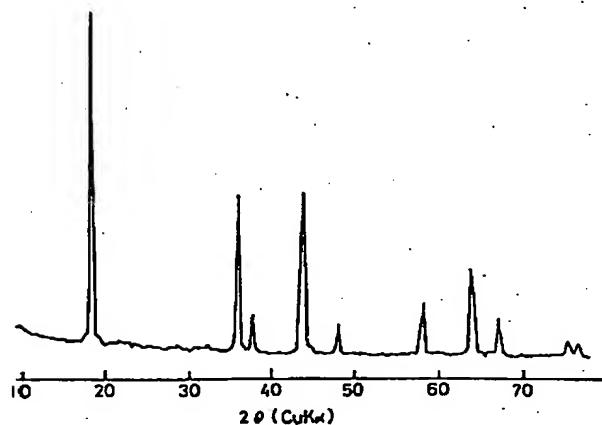
【図1】



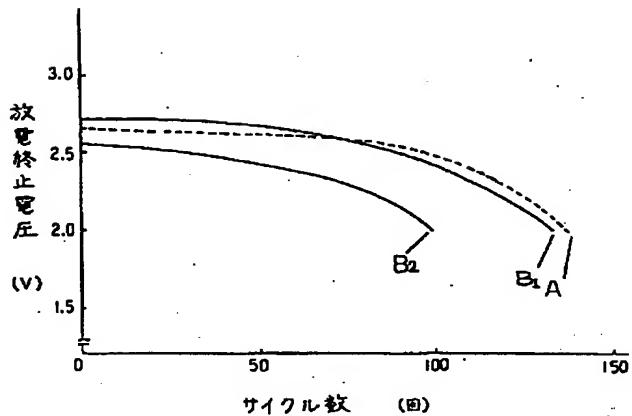
【図2】



【図3】



【図4】



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-329424

(43)公開日 平成11年(1999)11月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 M 4/50  
4/02  
4/58  
10/40

識別記号

F I  
H 01 M 4/50  
4/02  
4/58  
10/40

C

Z

審査請求 未請求 発明の数2 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平11-118516  
(62)分割の表示 特願昭62-19330の分割  
(22)出願日 昭和62年(1987)1月29日

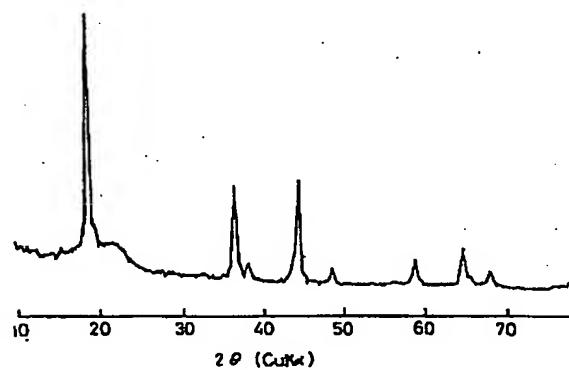
(71)出願人 000001889  
三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
(72)発明者 古川 修弘  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 鹿間 俊之  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(74)代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 マンガン酸化物を正極活物質とした非水系二  
次電池の充放電サイクル特性を改善する。

【解決手段】 正極活物質として、3次元チャンネル構  
造を有し、且つ結晶構造の崩壊が生じがたい、スピネル  
型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれているリチウムが酸処理により一部  
取り除かれ、且つスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マン  
ガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を用  
いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、或いはリチウム合金を活物質とする負極と、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を活物質とする正極とを備えた非水系二次電池。

【請求項2】 前記スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に含まれているリチウムが、1/2取り除かれたものである非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム、或いはリチウム合金を負極活物質とする非水系二次電池に係り、特に正極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種二次電池の正極活物質としては三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン、或いはニオブの硫化物などが提案されているが、未だ実用化に至っていない。一方、非水系一次電池の正極活物質としては、二酸化マンガン、フッ化炭素が代表的なものとして知られており、且これらは既に実用化されている。ここで、特に二酸化マンガンは保存性に優れ、資源的に豊富であり且安価であるという利点を有するものである。

【0003】 そして非水系一次電池の正極活物質として用いる二酸化マンガンの結晶構造としては、特公昭49-25571号公報に開示されているように250°C～350°Cの温度で熱処理した $\gamma$ - $\beta$ 型、或いは米国特許第4,133,856号に開示されているように350°C～430°Cの温度で熱処理した $\beta$ 型が知られている。

【0004】 上記した背景に鑑みて、非水系二次電池の正極活物質として二酸化マンガンを用いることが有益であると考えられるが、ここで二次電池特有の問題があることがわかった。即ち、二酸化マンガンの結晶構造に関して、 $\gamma$ - $\beta$ 型、或いは $\beta$ 型の二酸化マンガンは放電後の結晶構造の崩れが大きく、可逆性に難がある。

【0005】 これに対して、層状構造を持つ $\alpha$ 型二酸化マンガンや、 $\gamma$ - $\beta$ 型、或いは $\beta$ 型の二酸化マンガンよりも大きいチャンネルが存在する構造を持つ $\alpha$ 型二酸化マンガンを用いる事により可逆性の向上が図られると考えられる。

【0006】 然し乍ら、 $\delta$ 型、或いは $\alpha$ 型の二酸化マンガンは、その構造中にカリウムイオンまたはアンモニウムイオンを有しており、充放電中にこれらのイオンが电解液中に溶出するため、充放電特性が著しく劣化する。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、マンガン酸化物を正極活物質とする非水系二次電池の充放電サイクル特性の改善を目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウム、或いはリチウム合金を活物質とする負極と、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を活物質とする正極とを備えた非水系二次電池である。

【0009】 ここで、スピネル型のマンガン酸化物は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の化学式で表わされ、主な製法としては炭酸リチウムに、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、或いは任意の二酸化マンガンを、 $\text{Mn} : \text{Li} = 2 : 1$ のモル比で混合し、800～900°Cで加熱することによって得られる。入型二酸化マンガンはスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に酸処理を施す事によってリチウムを脱ドープして作られる事が報告されている（特公昭58-34414号）。

【0010】 一方、入型二酸化マンガンは、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ とほぼ同様のX線回折図を示し、その違いは格子間隔が収縮した事によるわずかなピークシフトがみられる点だけにある。この事から入型二酸化マンガンにおいても元のスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ における $\text{Mn}$ と $\text{O}$ の配位の状態は維持されたままであると考えることができる。

【0011】 ここで、酸処理の条件を変えることによって、種々の濃度のリチウムを含有するスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンの中間的な結晶構造のマンガン酸化物を作製することが可能であることが判った。

【0012】 ところで上記のスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、入型二酸化マンガン或いはこれらの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を非水系一次電池に用いた場合には、従来の $\gamma$ - $\beta$ 型二酸化マンガンに比べて、大幅な改良はみられない。逆に含有リチウム量が増加するにつれて容量が減少し、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ では容量が1/2に減少する。

【0013】 然し乍ら、非水系二次電池の正極活物質に用いた場合には、 $\gamma$ - $\beta$ 型、或いは $\beta$ 型二酸化マンガンにみられた充放電サイクル進行に伴う結晶構造の崩壊が、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、或いはスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的構造を有するマンガン酸化物では、観察されない。この結果、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、或いはスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的結晶構造を有するマンガン酸化物を正極活物質に用いた二次電池の充放電特性が大きく改良される。この原因については、 $\gamma$ - $\beta$ 型、或いは $\beta$ 型二酸化マンガンが一次元のチャンネル構造を持つのに対し、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は3次元のチャンネル構造を持つことにより、充放電によるリチウムイオンのドープ、脱ドープがスムーズに行われると推察される。

【0014】 そして、この二者の中でも、特に、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に含まれているリチウムが、酸処理によりほぼ1/2が取り除かれ、且つスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二

酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は、特に電池のサイクル特性を向上させることが判つた。

[0015]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について、詳述する。

(実施例)スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物は、次のとおり準備する。まず、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100 gと、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>23.4 g (Mn : Li = 2 : 1のモル比)を混合し、650°Cで6時間、850°Cで14時間空気中において熱処理してスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を得る。このスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を、0.5 Nの硫酸中に100時間浸漬して、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を作製した。この酸処理によってスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に含まれたりチウムのほぼ1/2が取り除かれたことを、原子吸光分析により確認した。

【0016】図1は、この中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【0017】次いで、この中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物90重量%に、導電剤としてアセチレンブラック6重量%及び接着剤としてのフッ素樹脂粉末4重量%を混合して、正極合剤を得た。この合剤を成型圧5トン/cm<sup>2</sup>で直径20.0mmに加圧成型した後、更に200~300°Cの温度で真空処理して正極とする。この正極の理論容量は、50mAhである。

【0018】負極は、所定厚みのリチウム板を直径20.0mmに打ち抜いたものであり、この負極の理論容量は200mAhである。

【0019】セパレータは、ポリプロピレン製微多孔薄膜を用い、電解液にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1M溶解したものを用いている。

【0020】これらを用いて、直径24.0mm、高さ3.0mmの電池を作製した。この電池を本発明電池Aとする。

【0021】図2は、本発明電池Aの半断面図である。図2中、正極1は、正極集電体2を介して正極缶3に電気接続され、また負極4は負極集電体5を介して負極缶6に電気接続されている。そして正負極1、4は、セパレータ7により隔離され、また正負極缶3、6は、絶縁パッキング8により電気的接触が阻止されている。

(比較例1)スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100gと、Li<sub>2</sub>C<sub>0</sub><sub>3</sub>23.4g(Mn:Li=2:1のモル比)を混合し、650°Cで6時間、850°Cで14時間空気中において熱処理して得たものである。この試料のX線回折パターンを、図3にす。図3の回折パターンはASTMカードNo.35-782のデー

夕を一致している。尚、上記熱処理雰囲気については、酸化性雰囲気が望ましい。

【0022】そしてこのスピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極活物質として用いることを除いて他は実施例と同様の電池を作製した。この電池を比較電池B1とする。

(比較例2) I.C.No.21の化学二酸化マンガンを200~400°Cの温度で熱処理して得た $\gamma$ - $\beta$ 型二酸化マンガンを正極活物質とし、他は実施例と同様の電池を作製した。この電池を比較電池B2とする。

【0023】図4は、これらの電池のサイクル特性を示す図である。サイクル条件は、電流3mAで4時間放電し、電流3mAで充電し、充電終始電圧を4.0Vとした。

【0024】図4より、本発明電池Aは、比較電池B1及び比較電池B2に比して、サイクル特性が飛躍的に改善されていることがわかる。

【0025】

【発明の効果】上述した如く、非水系二次電池の正極活物質として、3次元チャンネル構造を有し、且つ結晶構造の崩壊が生じがたい、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に含まれているリチウムが酸処理により一部取り除かれ、且つスピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と入型二酸化マンガンとの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物を用いることにより、この種電池のサイクル特性を飛躍的に向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0026】尚、本発明は実施例で示した非水電解液電池を用いた二次電池に限定されず、固体電解質を用いた非水系二次電池にも適用しうることは明白である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の正極活性物質に用いた、スピネル型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と八面体二酸化マンガンの中間的な結晶構造を有するマンガン酸化物のX線回折パターンを示す図である。

【図2】本発明電池の半断面図である。

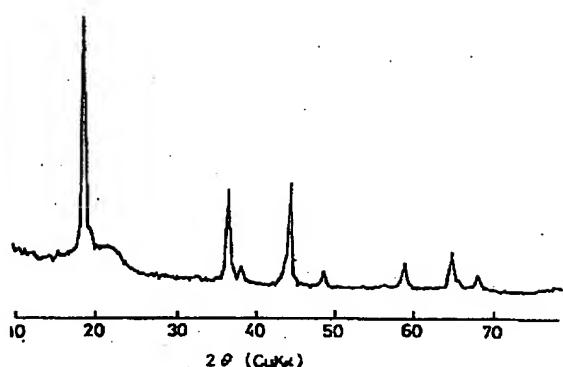
【図3】比較電池B-1の正極活性物質に用いた、スピネル型LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のX線回折パターンを示す図である。

【図4】本発明電池と比較電池とのサイクル特性比較図である

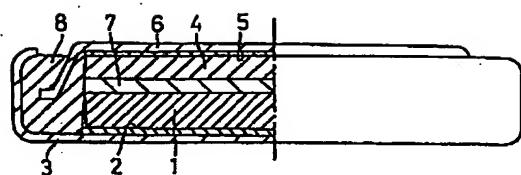
### 【符号の説明】

- |         |         |
|---------|---------|
| 1       | 正極      |
| 3       | 正極缶     |
| 4       | 負極      |
| 6       | 負極缶     |
| 7       | セパレータ   |
| 8       | 絶縁パッキング |
| A       | 本発明電池   |
| B 1、B 2 | 比較電池    |

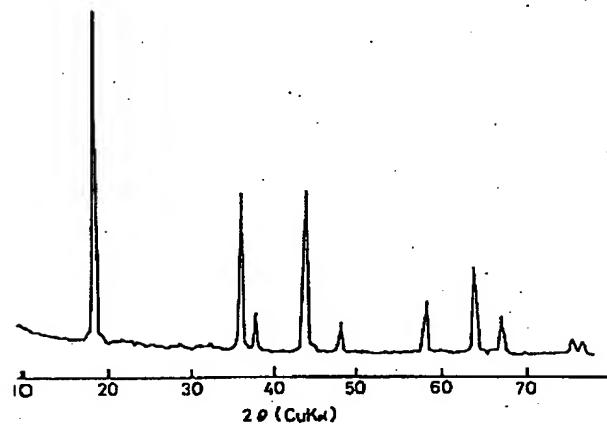
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

